

特表平9-504768

(43) 公表日 平成9年(1997)5月13日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 3 C 17/30		8628-4G	C 0 3 C 17/30
C 0 4 B 41/86		7308-4G	C 0 4 B 41/86

A

S

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願平7-513553  
 (86) (22) 出願日 平成6年(1994)10月18日  
 (85) 翻訳文提出日 平成8年(1996)5月10日  
 (86) 国際出願番号 PCT/EP94/03423  
 (87) 国際公開番号 WO95/13249  
 (87) 国際公開日 平成7年(1995)5月18日  
 (31) 優先権主張番号 P4338360.2  
 (32) 優先日 1993年11月10日  
 (33) 優先権主張国 ドイツ (DE)  
 (81) 指定国 EP (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), JP, US

(71) 出願人 インステイトワート フィア ノイエ マ  
 テリアーリエン ゲマインニツイヘ ゲゼ  
 ルシャフト ミット ベシュレンクタ ハ  
 フトゥンク  
 ドイツ国 デー—66123 ザールブリュ  
 ッケン イム シュタットヴァルト ゲボ  
 イデ 43 ユニベルシテイト デス ザー  
 ルランデス  
 (72) 発明者 シュミット ヘルムート  
 ドイツ国 デー—66130 ザールブリュ  
 ッケン イム ケーニヒスフェルト 29  
 (74) 代理人 弁理士 三枝 英二 (外2名)

最終頁に続く

## (54) 【発明の名称】 機能性ガラス質層を形成する方法

## (57) 【要約】

機能性ガラス質の、好ましくは着色またはコロイド染色された層を作製するために、(A) 下記一般式 (I) で示される少なくとも1種の加水分解され得るシラン

$$\text{SiX}_4 \quad (\text{I})$$

【式中、ラジカルXは、同一または異なって、加水分解され得る基またはヒドロキシ基】或いはそれから誘導されるオリゴマー、および (B) 下記一般式 (II) で示される少なくとも1種のオルガノシラン

$$\text{R}^1\text{SiR}^2\text{SiX}_{(4-a-b)} \quad (\text{II})$$

【式中、R<sup>1</sup>は、加水分解され得ないラジカルであり、R<sup>2</sup>は、官能基を有するラジカルを示し、Xは、上述の意味を有し、aおよびbは、0、1、2または3の数値を有し、(a+b)の合計は、1、2または3の数値を有する】或いはそれから誘導されるオリゴマー (A) :

(B) の重量比は5-50:50-95である、並びに (C) 必要に応じて、ガラス形成性元素を含む1種以上の化合物、の加水分解および重合により得られる組成物と、温度安定な染料および顔料、金属または非金属の酸化物、着色性金属イオン、金属または金属化合物のコ

ロイド、並びに還元条件下に反応して金属コロイドを形成し得る金属イオンの群から選ばれた少なくとも1種の機能性担体とを混合し、該機能性担体と混合された組成物を支持体上に適用し、およびコーティングを熱により高密度化して、ガラス質の層を形成する。

## 【特許請求の範囲】

1. 支持体上に機能性ガラス質層を形成する方法であって、

(A) 下記一般式 (I) で示される少なくとも1種の加水分解され得るシラン



[式中、ラジカルXは、同一または異なって、加水分解され得る基またはヒドロキシ基] 或いはそれから誘導されるオリゴマー、および

(B) 下記一般式 (II) で示される少なくとも1種のオルガノシラン



[式中、 $\text{R}^1$  は、加水分解され得ないラジカルであり、 $\text{R}^2$  は、官能基を有するラジカルを示し、Xは、上述の意味を有し、aおよびbは、0、1、2または3の数値を有し、(a+b)の合計は、1、2または3の数値を有する] 或いはそれから誘導されるオリゴマー、

(A) : (B) の重量比は5-50 : 50-95である、並びに

(C) 必要に応じて、ガラス形成性元素を含む1種以上の化合物、

の加水分解および重縮合により得られる組成物と、温

度安定な染料および顔料、金属または非金属の酸化物、着色性金属イオン、金属または金属化合物のコロイド、並びに還元条件下で反応して金属コロイドを形成し得る金属イオンの群から選ばれた少なくとも1種の機能性担体と混合し、

該機能性担体と混合された組成物を支持体上に付与し、および

形成されたコーティングを熱により高密度化して、ガラス質の層を形成させることを特徴とする方法。

2. 加水分解され得るシラン (A) としてテトラアルコキシシラン類が使用されることを特徴とする請求項1に記載の方法。

3. オルガノシラン (B) としてエポキシシラン類またはアミノシラン類が使用されることを特徴とする請求項1または2に記載の方法。

4. 前記加水分解および重縮合がゾルゲル法の条件下で行われることを特徴とする請求項1~3のいずれか1つに記載の方法。

5. 前記加水分解および重縮合が錯生成剤の存在下に行われることを特徴とする

請求項1～4のいずれか1つに記載の方法。

6. 前記機能性担体としてアゾ染料、分散染料、ペリレ

ン染料、トリフェニルメタン染料、バット染料、および蛍光染料；またはフタロシアニンおよびカーボンブラック顔料からなる群からの温度安定な染料を使用することを特徴とする請求項1～5のいずれか1つに記載の方法。

7. 機能性担体として水に可溶性金属塩の形態の着色性金属イオンを使用することを特徴とする請求項1～5のいずれか1つに記載の方法。

8. 機能性担体として1～100nmの粒子径を有するナノ粒子を使用することを特徴とする請求項1～5のいずれか1つに記載の方法。

9. 機能性担体として金属または非金属の酸化物、金属または金属化合物のコロイド、金属ハロゲン化物、金属炭化物、金属窒化物、金属ヒ化物、金属リン化物または金属カルコゲナイドを使用することを特徴とする請求項8に記載の方法。

10. 支持体が金属、ガラス、またはセラミックから構成されることを特徴とする請求項1～9のいずれか1つに記載の方法。

11. コーティングが、必要に応じてそれを乾燥した後に250℃好ましくは400℃以上の温度で熱により高密度化されることを特徴とする請求項1～10のいずれか1つに記載の方法。

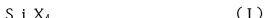
## 【発明の詳細な説明】

## 機能性ガラス質層を形成する方法

本発明は、支持体上に、好ましくは着色またはコロイド染色された機能性ガラス質の層を形成する方法に関する。

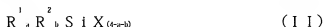
特に、本発明は、支持体上に機能性ガラス質層を形成する方法に関し、該方法は、

(A) 下記一般式 (I) で示される少なくとも 1 種の加水分解され得るシラン



〔式中、ラジカル X は、同一または異なって、加水分解され得る基またはヒドロキシ基〕或いはそれから誘導されるオリゴマー、および

(B) 下記一般式 (II) で示される少なくとも 1 種のオルガノシラン



〔式中、 $\text{R}^1$  は、加水分解され得ないラジカルであり、 $\text{R}^2$  は、官能基を有するラジカルを示し、X は、上述の意味を有し、a および b は、0、1、2 または 3 の数値を有し、(a + b) の合計は、1、2 または 3 の数値を有する〕或いはそれから誘導されるオリゴマー、

(A) : (B) の重量比は 5 - 50 : 50 - 95 であ

る、並びに

(C) 必要に応じて、ガラス形成性元素を含む 1 種以上の化合物、の加水分解および重縮合により得られる組成物と、温度安定な染料および顔料、金属または非金属の酸化物、着色性金属イオン、金属または金属化合物のコロイド、並びに還元条件下で反応して金属コロイドを形成し得る金属イオンの群から選ばれた少なくとも 1 種の機能性担体とを混合し、

該機能性担体と混合された組成物を支持体上に付与し、および

形成されたコーティングを熱により高密度化して、ガラス質の層を形成させることを特徴とする。

本発明によるコーティングシステムは、その比較的高い比率の有機性（炭素含有）成分にもかかわらず、前記支持体に適用される組成物が、クラッキングの生

起や透明性を失うことなしに、高い温度で熱的な高密度化 (thermischen Verdichtung) に供され得るという驚くべき発見に基づく。該方法では、有機的に修飾されたガラスから完全に無機の (炭素を含まない)  $\text{SiO}_2$  ガラスへの一様な変換 (stetiger Übergang) が起こる。導入された機能性担体 (Funktionsträger)、例えば、金属コロイドは、そ

れらの機能 (光吸収、光散乱、光互変性、触媒作用など) を保持し、例えば金属コロイドの場合には、濃く着色されたガラス質層を生じる。比較的高い温度で熱的な高密度化を遂行し得るという事実は、金属、ガラスおよびセラミックの表面上で、高い熱的、機械的および化学的安定性を有する、クラックのないコーティングの形成を可能にする。

加水分解され得るシラン (A) およびオルガノシラン (B) において、加水分解され得る基 X の例は、水素またはハロゲン (F、Cl、Br または I)、アルコキシ (好ましくは、例えば、メトキシ、エトキシ、n-プロポキシ、i-プロポキシおよびブトキシのような  $\text{C}_{1-6}$  アルコキシ)、アリーロキシ (好ましくは、フェノキシのような  $\text{C}_{6-10}$  アリーロキシ)、アシルオキシ (好ましくは、アセトキシまたはプロピオニルオキシのような  $\text{C}_{1-6}$  アシルオキシ)、アルキルカルボニル (好ましくは、アセチルのような  $\text{C}_{2-7}$  アルキルカルボニル)、アミノ、1~12個、特に1~6個の炭素原子を有するモノアルキルアミノまたはジアルキルアミノである。

加水分解され得ないラジカル  $\text{R}^1$  の例は、アルキル (好ましくは、メチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、n-ブチル、s-ブチル、および t-ブチル、ペン

チル、ヘキシルまたはシクロヘキシルのような  $\text{C}_{1-6}$  アルキル)、アルケニル (好ましくは、ビニル、1-プロペニル、2-プロペニル、およびブテニルのような  $\text{C}_{2-6}$  アルケニル)、アルキニル (好ましくは、アセチレニルおよびプロパルギルのような  $\text{C}_{2-6}$  アルキニル)、およびアリール (好ましくは、フェニルおよびナフチルのような  $\text{C}_{6-10}$  アリール) である。前記ラジカル  $\text{R}^1$  および X は、必

要に応じて、例えばハロゲンまたはアルコキシのような常用されている置換基を1個以上有しても良い。

ラジカル $R^2$ の官能基の具体的な例は、エポキシ、ヒドロキシ、エーテル、アミノ、モノアルキルアミノ、ジアルキルアミノ、アミド、カルボキシ、メルカプト、チオエーテル、ビニル、アクリルオキシ、メタクリルオキシ、シアノ、ハロゲン、アルデヒド、アルキルカルボニル、スルホン酸およびリン酸の基である。該官能基は、アルキレン、アルケニレンまたはアリーレン架橋基を介してケイ素原子に結合され、該架橋基は、酸素または硫黄原子または-NH-基を中間に介在させても良い。該架橋基は、上述のアルキル、アルケニルまたはアリール・ラジカルより誘導される。ラジカル $R^2$ は、好ましくは、1〜18個、特に好ましくは1〜8個の炭素原子を含む。

一般式(II)において、aは、好ましくは0、1ま

たは2であり、bは、好ましくは1または2であり、(a+b)の合計は、好ましくは1または2である。

特に好ましい加水分解され得るシラン(A)は、テトラアルコキシシラン類、例えば、テトラエトキシシラン(TEOS)である。特に好ましいオルガノシランは、エポキシシラン類、例えば、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン(GPTS)、およびアミノシラン類、例えば、3-アミノプロピルトリエトキシシランおよび3-(アミノエチルアミノ)プロピルトリエトキシシラン(DIAMO)である。

加水分解され得るシラン(A)対オルガノシラン(B)の重量比は、5〜50:50〜95、好ましくは15〜25:75〜85である。

任意の成分(C)は、反応媒体に溶解性または分散性であることが好ましい。使用可能な化合物(ハロゲン化物、アルコキシド類、カルボキシレート類、キレート化合物など)の例は、リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウム、バリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、バリウム、硼素、アルミニウム、チタニウム、ジルコニウム、錫、亜鉛またはバナジウム系のものである。加水分解および重縮合は、溶媒の不存在下かまたは、好ましくは、

水性もしくは水性／

有機反応媒体中で、必要に応じて酸性または塩基性の縮合触媒、例えば、 $\text{HCl}$ 、 $\text{HNO}_3$  または  $\text{NH}_3$  の存在下に行われる。液体反応媒体が使用される場合には、出発成分は、該反応媒体に可溶性である。好適な有機溶媒は、特に、水混和性溶媒、例えば、一価または多価の脂肪族アルコール類、エーテル類、エステル類、ケトン類、アミド類、スルホキシド類、およびスルホン類である。

好ましくは、加水分解および重縮合は、ゾルーゲル過程の条件下で起こり、ここでは、粘性なゾルの形態の反応混合物が、支持体をコートするために使用される。

必要に応じて、加水分解および重縮合は、錯生成剤、例えば、ナイトレート類、 $\beta$ -ジカルボニル化合物（例えば、アセチルアセトナート類またはアセト酢酸エステル類）、カルボン酸類（例えば、メタクリル酸）、またはカルボキシレート類（例えば、アセテート、シトレート、グリコラート）、ベタイン類、ジオール類、ジアミン類（例えば、 $\text{DIAMO}$ ）、またはクラウンエーテル類の存在下に、行われる。

得られたゾルは、温度安定な染料および顔料、金属または非金属の酸化物、着色性金属イオン、金属または金属化合物のコロイド、および還元条件下で反応して金属コロイドを形成し得る金属イオンの群からの少なくとも

1 種の分子分散性またはナノスケールの機能性担体と混合される。

温度安定な染料の例は、アゾ染料、例えば、メチルオレンジ、アリザリンイエロー、コンゴーレッド；分散染料、例えば、ディスパースレッド；トリフェニルメタン染料、例えば、マラカイトグリーン、エオジン、フルオレセイン、アウリン、フェノールタレイン (phenolphthalein)；バット染料、例えば、インジゴ、チオインジゴ、およびアンスラキノン染料；ベリレン染料並びに蛍光染料、例えば、フルオレセントブライトナー 28 である。使用可能な顔料の例は、例えば、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Zn}$  または  $\text{Cr}$  を中心原子として有するフタロシアニン；500 nm 未満の粒子径を有するカーボンブラック顔料である。

好適な金属または非金属の酸化物の例は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CuO}$ 、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Mn}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{PdO}$ 、および $\text{In}_2\text{O}_3$ である。該金属または非金属の酸化物は、 $1\sim 100\text{nm}$ の粒子径を有することが好ましい。

着色性金属イオンは、例えば $\text{Mn}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ または $\text{Cr}^{3+}$ のナイトレート類またはハロゲン化物のような水溶性塩の形態であることが好ましい。

金属コロイドとしては、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Pd}$ 、および $\text{Pt}$ のそれらが、特に好適である。これらは、通常、 $1\sim 100\text{nm}$ の粒子径、即ち、透明層の場合は $1\sim 20\text{nm}$ 、および光散乱層の場合は $20\sim 100\text{nm}$ の粒子径を、それぞれ有する。

コロイド形態の好適な金属化合物の例は、金属ハロゲン化物、例えば $\text{AgCl}$ 、 $\text{AgBr}$ 、 $\text{AgCl}$ 、 $\text{Br}_{1-x}$ 、および $\text{CuCl}$ 、金属炭化物、例えば、 $\text{TiC}$ および $\text{B}_4\text{C}$ 、金属窒化物、例えば、 $\text{BN}$ および $\text{TiN}$ 、金属ヒ化物、例えば、 $\text{Cd}_3\text{As}_2$ 、金属リン化物、例えば、 $\text{Cd}_3\text{P}_2$ 、カルコゲナイド類（硫化物、セレン化物、テルル化物）例えば、 $\text{Ag}_2\text{S}$ 、 $\text{CdS}$ 、 $\text{HgS}$ 、 $\text{PbS}$ 、および $\text{ZnS}$ ； $\text{CdSe}$ 、 $\text{ZnSe}$ 、 $\text{CdTe}$ ；および混合相、例えば、 $\text{ZnSe}/\text{PbS}$ および $\text{CdS}/\text{PbS}_2$ である。

金属化合物は、好ましくは $1\sim 100\text{nm}$ 、特に $1\sim 50\text{nm}$ 、および特に好ましくは $2\sim 30\text{nm}$ の粒子径を有する。

機能性担体の量は、コーティングの所望される機能的特性、例えば、所望される着色度または不透明度により決定される。

金属または金属化合物のコロイドは、必要に応じて、

予め錯体化された形態（vorkomplexierter Form）で使用すねことができる。この場合、例えば、上述の錯生成剤を使用することができる。

機能性担体と混合されたゾルは、必要に応じて、溶媒を添加または除去することによりゾルの粘度が調整された後に、通常のコーティング方法により支持体上に付与される。採用可能な技術は、例えば、ディップコーティング、キャスト



ング、スピニング、吹付けまたははけ塗である。通常のTEOSゾルと比較して、本発明により調製されるゾルは、ポットライフが非常に長いという利点を示す。さらに、熱高密度化においてクラッキングが起こらないので、コーティング中の非均一性（一様でない厚さ）は、層の光学的性質に著しい影響を及ぼさない。

好適な支持体は、例えば、ステンレス鋼、銅、黄銅およびアルミニウムのような金属のもの；フロートガラス、珪硼酸ガラス、鉛ガラスまたは石英ガラスのようなガラス類；および $Al_2O_3$ 、 $ZnO_2$ 、 $SiO_2$ を混合した酸化物のようなセラミック、またはエナメルもそうである。

得られたコーティングは、必要に応じて乾燥し、その後、熱で高密度化し、ガラス質層を形成させる。該高密度化は、 $250^{\circ}C$ 以上の温度、好ましくは $400^{\circ}C$ 以上、

特に好ましくは $500^{\circ}C$ 以上で、支持体の軟化または分解温度までで、行ない得る。熱による高密度化は、空气中、または窒素もしくはアルゴンのような不活性ガス中で行ない得る。熱処理は、必要に応じて、IRまたはレーザー照射により行なっても良い。さらに、熱への選択的な暴露により、構造化されたコーティングを形成することも可能である。

下記の実施例により、本発明をさらに詳しく説明する。

#### 調製例

##### GPTS/TEOS基本ゾルの調製

ゾルを合成するために、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン（GPTS）160gおよびテトラエトキシシラン（TEOS）40gをエタノール120mlと混合し、攪拌しながら $60^{\circ}C$ に加熱する（モル比 80:20）。該混合物に、水28.5gおよび濃 $HNO_3$  0.5mlを加え、 $60^{\circ}C$ にて15時間攪拌を行う。このようにして得られたゾルを、エタノール150mlで希釈し、コーティング溶液として数週間使用することができる。

##### 実施例1

##### 光散乱性、乳白ガラス状層の形成

基本ゾルに、 $TiO_2$ 粉末P25 2g（デグッサAG）

を加え、超音波碎解機により5分間均質化する。フロートガラスの支持体を該ゾル中に浸漬する(引上げ速度2~15mm/秒)ことによりコートし、その後、100~500℃にて熱高密度化する。約2μmの厚さを有し、乳白ガラスと同じ視覚的外見を示し、500℃の高密度化温度までクラックがない状態を維持する艶消しの光散乱性層が得られる。

#### 実施例2

##### 真珠光の光沢を有する層の形成

基本ゾルに、イリオジン(Iriodin)®光沢顔料(メルク、ダルムシュタット)2.5gとアエロジル(Aerosil)®3

00(デグッサAG)0.1gを攪拌しながら加える。混合物を超音波碎解機により5分間均質化し、その後、氷浴中で室温まで冷やす。顕微鏡用スライドを引上げ速度2~20mm/秒で浸漬することにより、該コーティング溶液でコートし、100~500℃の温度で熱高密度化する。100℃での高密度化では、可撓性の柔らかいコーティングが得られるのに対し、500℃で得られるコーティングは、ガラスのような硬さを有する。該コーティングの全てが、視覚的に人目を引く真珠光の光沢を示す。

#### 実施例3

##### 銅上への光艶のあるコーティングの形成

引上げ速度2~4mm/秒で浸漬することにより、基本ゾルをアルカリで洗浄した銅性小プレート上に付与し、アルゴン下200℃にて熱高密度化する。支持体は、約1~2μmの厚さと金のような光沢を有するコーティングを示す。

#### 実施例4

##### ステンレス鋼上への艶消しコーティングの形成

反応の後、アルオックスC(Aluox C)®(デグッサ)3

00gを基本ゾルに加え、解砕機(ブランソン(Branson))によって粉末をゾル中に6分間分散させる。これによって、室温に冷やした後にコーティング作業に

使用し得る粒子含有ゾルが得られる。

ステンレス鋼 1. 4301 (DIN 17440) 上にコーティングを適用する際の引上げ速度は、1~4 mm/秒の範囲である。艶消しの粗いコーティングが、該ステンレス鋼シート上で得られ、そのコーティングは、クラックを生じることなく、500~700℃の温度で加熱できる。不活性ガス(アルゴン)の雰囲気中では、ステンレス鋼の曇化(Anlaufen)を防止できる。1 K/分の加熱速度で熱高密度化した後では、層の厚さは、3~3.5 μm である。

#### 実施例 5

ガラス上への暗褐色のコーティングの形成

エタノール 120 ml 中で、GPTS 160 g、TEOS 40 g、Mn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 43.6 g を混合し、60℃に加熱し、その後、水 12 g および濃 HNO<sub>3</sub> 0.5 g を加える。溶液を該温度で 15 時間攪拌し、その後、ゾルをエタノール 150 ml で希釈する。

顕微鏡用スライドを該溶液に浸漬し、引上げ速度 2~4 mm/秒でそこから引き出す。得られたコーティングは 500℃にてエージングさせると、20 重量%の比率での MnO<sub>2</sub> を含む。これは、暗褐色を呈する。

鉄酸化物を含むコーティングを形成するために、Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・9H<sub>2</sub>O 66.7 g から出発して、温度を 60℃に調節した後、水 1.7 g を加える。付与と高密度化を MnO<sub>2</sub> 含有コーティングの場合と同じように行うこれにより、20 重量%の Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> を含有する、暗褐色のコーティングも得られる。

#### 実施例 6

着色した高温耐性を有する層の形成

エタノール 10 ml 中にフタロシアニン 5 g を溶解する。該エタノール性染料溶液を基本ゾル 10 ml にゆっくり加え、それと混合する。0.2 μm フィルターで濾

過した後、形成されたゾルをコーティング作業に使用することができる。このコーティングを 400℃までの温度に加熱する。錯体のタイプに依存して、異なる

色彩が得られる。例えば、Cu-フタロシアニン、は、ガラス上に青いコーティングを与える。

#### 実施例7

##### フォトクロミック層の形成

ゾルを調製するために、エタノール10mlと基本ゾル10mlおよび/または0:1~1:0の比率の予め加水分解されたGPTS/TEOSを室温で混合する。

続いて、AgNO<sub>3</sub> 0.4~2gとDIAMO 1~20mlを加え、それらが完全に溶解するまで攪拌する。透明な溶液にK<sub>2</sub>[Cu(CN)<sub>4</sub>] 0.003~0.8gを加える。コーティング中にAgClを形成するために、3-クロロプロピルトリメトキシシラン 0.48~12mlをゾル反応混合物に加える。

臭化銀を含むコーティングの場合には、少なくとも8個の炭素原子の鎖長を有する、例えば、1,8-ジブロモオクタンまたは1,10-ジブロモデカンのような $\alpha$ ,  $\omega$ -ジブロモアルカン類を使用することができる。AgCl、Br<sub>2</sub>、混合微結晶を形成するために、3-クロロプロピルトリメトキシシラン並びに1,8-ジブロモ

オクタンが使用される(xは、0.25~0.75の範囲である)。

10~30分間攪拌した後、ゾルはコーティングの準備が整う。コーティング作業を浸漬により実施する。前記目的のために、支持体をゾル溶液中に漬け、その中に30秒間放置しておき、そして1~7.5mm/秒の速度で引上げる。

コーティングを65℃にて1時間乾燥した後、コーティングを通常の雰囲気中で1~3°K/分で280~350℃までに加熱し、最終温度で10分間~5時間、熟成させる。室温へのコーティングの冷却は、10分間~10時間で行われる。

フォトクロミック効果を研究するために、0.2~1.0 $\mu$ mの厚さを有するコーティングを、750WのHg-Xeランプにより、そのランプから40cmの距離で照射する。1~20分後、コーティングは、暗い色彩になる。それによ

り、透過率は、4～45%減少する。

暗い色彩のコーティングは、室温ではもとは戻らず、輝き (Aufhellung) は、100℃から上の温度でのみ得られる。完全な脱色は、200℃にて15分間～1時間の熱処理の後に得られる。銀ハロゲン化物の結晶のサイズは、X線測定で測ると、直径5～25nmである。

#### 実施例8

金、銀、金/銀、銅、プラチナ、およびパラジウムのコロイドを含むコーティングの形成

##### 1. ガラス支持体上への金コロイド含有コーティング

エタノール4ml中に、 $H[AuCl_4] \cdot 2H_2O$  0.31gを溶解する。該溶液中にエタノール1mlに溶解したDIA MO 0.18gを滴下する。続いて、この様に予め錯体化した金を予め加水分解されたGPTS/TEOS基本ゾル20mlに滴下する。そのゾル中にはDIA MO 1.58mlが予め攪拌されている。この様にして、あらゆる金-安定剤-比率 (Au対安定剤のモル比は、1.30までテストされた) が達成され得る。錯体混合物を30分間攪拌し、その後、1.2および0.8μmのフィルターで濾過する。得られたゾルを顕微鏡用スライドの浸漬によるコーティングのために使用する。最初、コーティングは、淡い黄色をしている。80℃～150℃の温度で、金はエタノールにより還元され、コロイドを形成する。コーティングは、最終的に、空気雰囲気下、500℃までの温度で高密度化される。得られたコーティングは、透明でクラックがなく、コロイドのサイズに依存して、赤、紫または青みを帯びた紫色を有する。

##### 2. ガラス支持体上の銀コロイド含有コーティング

DIA MO 3.3mlとエタノール3ml中にAgNO<sub>3</sub> 0.51gを溶解する。得られた溶液を予め加水分解されたGPTS/TEOS基本ゾル20ml中に攪拌し、30分間攪拌し、その後、1.2および0.8μmのフィルターで濾過する。淡い黄色を有する得られたゾルを浸漬により顕微鏡用スライドをコ

ートするのに使用する。コロイドを形成するための銀イオンの還元は、空気雰囲気下、500℃までの温度でコーティングを加熱しながら、エタノールにより行われる。クラックのない透明なコーティングは、黄色乃至黄褐色を有する。

### 3. ガラス支持体上の金/銀コロイド含有コーティング

DIAMO 2ml およびエタノール2ml 中に、 $\text{AgNO}_3$  0.32g を溶解し、得られた混合物を予め加水分解されたGPTS/TEOS 基本ゾル20ml 中に攪拌する。

$\text{H}[\text{AuCl}_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.41g) をエタノール4ml に溶解し、得られる溶液に対しエタノール1ml にDIAMO 0.23g を溶解して、滴下する。得られた溶液を、予め加水分解されたGPTS/TEOS ゾル20ml 中に攪拌する。

続いて、金を含むゾルに銀を含むゾルを滴下し、30

分間攪拌する。錯体混合物を30分間攪拌し、その後、1.2および0.8μm フィルターで濾過する。最初、コーティングは、淡い黄オレンジ色をしている。コロイドを形成するための金および銀イオンの還元は、空気雰囲気下80℃~140℃の温度で、エタノールにより行われる。透明なコーティングは、クラックを生じることなく、500℃まで加熱することができ、あんず色をしている。

### 4. 銅コロイド含有コーティング

#### 4.1. 前駆物質としての $\text{CuSO}_4$

$\text{CuSO}_4$  (0.4g) を、DIAMO 4ml とアルコール5ml の混合物に溶解し、5時間攪拌する。形成された溶液を予め加水分解されたGPTS/TEOS 基本ゾル10ml に加え、さらに30分間攪拌し、その後、1.2μm フィルターで濾過する。得られたゾルにより、顕微鏡用スライドを浸漬コートし、80℃で予備乾燥すると、コーティングは僅かに暗い青色を有する。コロイドを形成するための銅の還元は、フォルミアガス (Formier gas) ( $\text{N}_2$  92体積%、 $\text{H}_2$  8体積%) 下、400℃~500℃の温度で、行われる。得られたクラックのない透明なコーティングは、赤い色をしている。

#### 4.2. 前駆物質としての $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (0.70 g) を、エタノール5 ml に溶解して、D I A M O-エタノール混合物 (D I A M O 1 ml、エタノール4 ml) 5 ml に加える。該混合物を、予め加水分解されたG P T S / T E O S 基本ゾル10 ml 中に攪拌し、さらに30分間攪拌し、その後、1.2および0.8  $\mu\text{m}$  フィルターで濾過する。顕微鏡用スライドを得られたゾルで浸漬コートし、80℃で予備乾燥すると、コーティングは僅かに暗い青色を有する。コロイドを形成するための銅イオンの還元は、フォルミアース ( $\text{N}_2$  92体積%、 $\text{H}_2$  体積8%) の下、400℃~500℃の温度で、実施される。得られたクラックのない透明なコーティングは、赤い色をしている。

#### 5. プラチナコロイド含有コーティング

$\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (0.41 g) を、エタノール5 ml に溶解し、D I A M O 0.67 ml に滴下する。形成された溶液を、予め加水分解されたG P T S / T E O S 基本ゾル20 ml 中に攪拌し、さらに30分間攪拌し、その後3.0および1.2  $\mu\text{m}$  フィルターで濾過する。顕微鏡用スライドを得られたゾルで浸漬コートし、80℃で予備乾燥すると、コーティングは淡い黄色を有する。コロイドを形成するためのプラチナの還元

とコーティングの硬化は、フォルミアース ( $\text{N}_2$  92体積%、 $\text{H}_2$  8体積%) の下、400℃~500℃の温度で、実施される。熟成の後、得られたクラックのない透明なコーティングは、灰色がかった茶色をしている。

#### 6. ガラスおよびセラミック支持体上のパラジウムコロイド含有コーティング

$\text{Pd}(\text{ac})_2\text{Xmg}$  および  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  をそれぞれ ( $\text{X}=100\sim400$  g)、アセトンに溶解する。D I A M O とエタノール5 ml の混合物を、オレンジ黄色と茶色のそれぞれ透明な溶液に加える。D I A M O と Pd 出発物質のモル比は、3:1~12:1の間で変化させることができる。反応混合物に、(Pd の所望濃度に応じて) G P T S / T E O S 基本ゾル0~50 ml を加える。膜ポンプにより真空吸引機中で溶媒を30℃にて(100ミリバール) 5分間蒸発した後、ゾルは、直ちにコーティング作業に使用することができる。コーティングの乾燥(30分間80℃にて)の後、 $\text{N}_2$  または Ar の雰囲気中、600℃まで

の温度で、コーティングの熱高密度化が行われる。このようにして、約  $1\ \mu\text{m}$  の厚さを有する透明かつクラックのないコーティングが得られ、その色は、Pdの濃度に依存して、薄い茶色から暗い黒色の間で調節され得る。



## 【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		Int. Appl. No. PCT/EP 94/03423
IPC 6 C03C17/00 C03C14/00 C04B41/86 C23C18/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC 6 C03C		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,5 093 286 (NOGAMI) 3 March 1992 see column 5, line 44 - column 6, line 30; examples 56, 96 see column 10, line 68 - column 11, line 3 ---	1-5, 8-11
Y	EP,A,0 452 922 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO.) 23 October 1991 see page 5, line 5 - page 6, line 8 ---	1-11
Y	US,A,5 182 143 (HOLMES-FARLEY) 26 January 1993 see column 2, line 48 - column 4, line 56 ---	1-11
P,A	JOURNAL OF SOL-GEL SCIENCE AND TECHNOLOGY, vol.1, no.3, 1994, DORDRECHT, NL pages 217 - 231 H. SCHMIDT 'Inorganic-Organic Composites by Sol-Gel Techniques' -----	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another claim(s) or other special reason (as specified) "D" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the applications but cited to understand the principles or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such docu- ments, such combination being obvious to a person skilled in the art "A" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
25 January 1995		
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 1 Patentstra 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 240-2040, Tx. 31 451 epo nl, Fax (+31-70) 240-3016		Authorized officer  Van Bonnel, L

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. Appl. No.  
PCT/EP 94/03423

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US-A-5093286	03-03-92	JP-A- 3187952	15-08-91
EP-A-0452922	23-10-91	JP-A- 4001602 JP-A- 4002635	07-01-92 07-01-92
US-A-5182143	26-01-93	NONE	

## フロントページの続き

- (72)発明者 メニツヒ マルティン  
ドイツ国 ディー—66287 クイエルシー  
ト ミッテルシュトラーセ 5
- (72)発明者 ブルクハルト トーマス  
ドイツ国 ディー—66994 ダーヌ アム  
ゼルシュトラーセ 7
- (72)発明者 フィンクーストラウベ クローディア  
ドイツ国 ディー—66125 ザールブリュ  
ッケン アム ガイゼンベルク 47
- (72)発明者 ヨンシュケル ゲルハルト  
ドイツ国 ディー—66583 スピーゼン—  
エルフェルスベルク グリュネヴァルト  
シュトラーセ 12
- (72)発明者 シュミット マイク  
ドイツ国 ディー—66115 ザールブリュ  
ッケン ルイゼンターラー シュトラーセ  
14
- (72)発明者 バウエル アネット  
ドイツ国 ディー—66119 ザールブリュ  
ッケン タルシュトラーセ 73